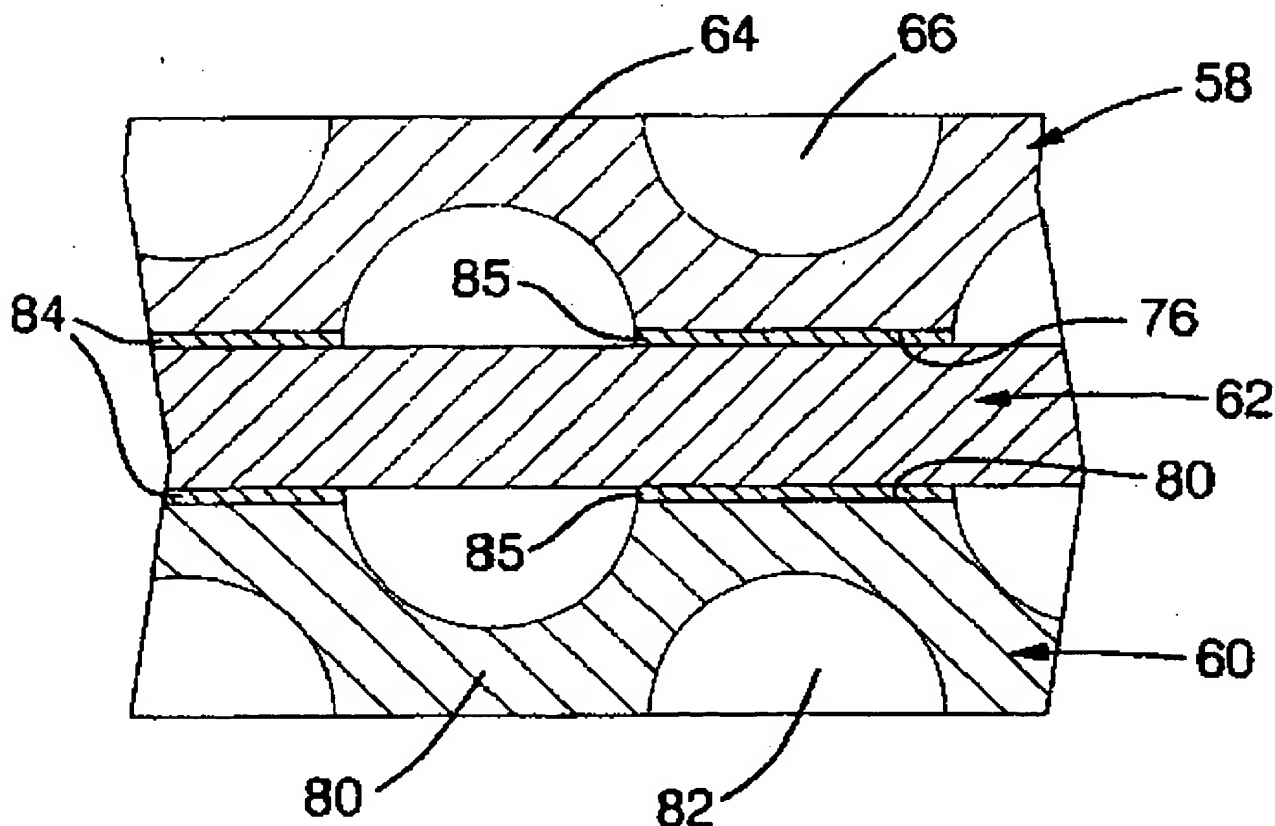


AN: PAT 1998-335783
TI: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack comprises bipolar plates fabricated by brazing pair of corrosion resistant metal sheets together
PN: EP851518-A1
PD: 01.07.1998
AB: A liquid cooled bipolar plate (8) separating adjacent cells of a PEM fuel cell comprises corrosion resistant metal sheets (58,60) brazed together so as to provide a passage between the sheets through which a dielectric coolant flows (82). The brazement comprises a metal (85) is substantially insoluble in the coolant. The corrosion resistant sheets and spacer sheet (62) are preferably titanium and the brazement (85) an alloy of nickel, preferably NiCr.; The bipolar plates are less brittle than the conventional graphite and gas impermeable.
PA: (GENK) GENERAL MOTORS CORP;
IN: NEUTZLER J K;
FA: EP851518-A1 01.07.1998; **DE69705016**-E 05.07.2001;
US5776624-A 07.07.1998; EP851518-B1 30.05.2001;
CO: AT; BE; CH; DE; DK; EP; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LU; MC; NL; PT; SE; US;
DR: AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LU; MC; NL; PT; SE;
IC: H01M-008/02; H01M-008/04; H01M-008/10;
MC: L03-E04; X16-C01C; X16-J01A; X21-A01F; X21-B01A;
DC: L03; X16; X21;
FN: 1998335783.gif
PR: US0773239 23.12.1996;
FP: 01.07.1998
UP: 17.08.2001



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨⑦ EP 0851 518 B 1

⑩ DE 697 05 016 T 2

⑤① Int. Cl. 7:
H 01 M 8/02

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 697 05 016.5
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 97 202 344.4
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 25. 7. 1997
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 7. 1998
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 30. 5. 2001
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 9. 2001

③⑩ Unionspriorität:
773239 23. 12. 1996 US

⑦③ Patentinhaber:
General Motors Corp., Detroit, Mich., US

⑦④ Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

⑦② Erfinder:
Neutzler, Jay Kevin, Rochester, New York 14624, US

⑤④ Gelötete bipolare Platten für Brennstoffzellen mit einem Polymerelektrolyt

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 05 016 T 2

DE 697 05 016 T 2

31.05.01

97 202 344.4

TECHNISCHES GEBIET

5

Diese Erfindung betrifft PEM-Brennstoffzellenstapel und insbesondere bipolare Platten zur Trennung einer Zelle von der anderen in derartigen Stapeln.

- 10 Die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika besitzt Rechte an dieser Erfindung gemäß der Vertragsnummer DE-AC02-90CH10435, der vom US Department of Energy zugewiesen ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

15

Brennstoffzellen sind als eine Energiequelle für Elektrofahrzeuge und andere Vorrichtungen vorgeschlagen worden. Eine derartige Brennstoffzelle ist die PEM-Brennstoffzelle (d.h. Protonenaustauschmembran-

- 20 Brennstoffzelle), da sie eine potentiell hohe Energie wie auch ein geringes Gewicht und ein niedriges Volumen aufweist. PEM-Brennstoffzellen sind in der Technik gut bekannt und umfassen in jeder ihrer Zellen eine sogenannte "Membranelektrodenanordnung", die einen dünnen protonenleitfähigen Polymerelektrolyten umfaßt, der einen Anodenelektrodenfilm, der auf einer Seite desselben ausgebildet ist, und einen Kathodenelektrodenfilm aufweist, der auf der gegenüberliegenden Seite derselben angeordnet ist. Derartige Membranelektrolyte sind in der Technik gut bekannt und beispielsweise in den U.S.-Patenten 5,272,017 und
25 3,134,697, wie auch in dem Journal of Power Sources, Band 29 (1990),

31.05.01

2

- Seiten 367-387 und folgende beschrieben. Im allgemeinen bestehen derartige Membranelektrolyten aus Ionentauscherharzen und umfassen typischerweise ein Polymer aus perfluorierter Sulfonsäure, wie beispielsweise NAFION™, das von der E.I. DuPont de Nemours & Co. erhältlich ist. Die
- 5 Anoden- und Kathodenfilme umfassen andererseits typischerweise (1) feingeteilte Kohlenstoffpartikel, sehr feingeteilte katalytische Partikel, die an den Innen- und Außenflächen der Kohlenstoffpartikel getragen sind, und protonenleitfähiges Material (beispielsweise NAFION™), das mit den katalytischen Partikeln und Kohlenstoffpartikeln vermischt ist, oder (2) katalytische Partikel, die insgesamt in einem Polytetrafluorethylenbinder
- 10 (PTFE-Binder) dispergiert sind. Eine derartige Membranelektrodenanordnung und Brennstoffzelle ist in dem U.S.-Patent 5,272,017 beschrieben, das am 21. Dezember 1993 eingereicht wurde und auf den Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen ist.
- 15 Die Membranelektrodenanordnung (nachstehend MEA) für jede Zelle ist zwischen einem Paar elektrisch leitfähiger Elemente schichtartig angeordnet, die als Stromkollektoren für die Anode/Kathode dienen und ein Feld aus Nuten in deren Seiten umfassen, um die gasförmigen Reaktanden der Brennstoffzelle (beispielsweise H₂ und O₂/Luft) über die Oberflächen der
- 20 jeweiligen Anode und Kathode zu verteilen. In einem Brennstoffzellenstapel ist eine Vielzahl von Zellen in elektrischer Reihe zueinander gestapelt, während sie voneinander durch eine impermeable, elektrisch leitfähige, bipolare Platte getrennt sind, die als bipolare Platte bezeichnet wird. Die
- 25 bipolare Platte dient als ein elektrisch leitfähiges Trennelement zwischen zwei benachbarten Zellen und (1) weist Nuten zur Verteilung von Reaktandengas über beide Außenflächen derselben auf, (2) leitet elektrischen Strom zwischen der Anode einer Zelle und der Kathode der nächsten be-

nachbarten Zelle in dem Stapel, und (3) weist in den meisten Fällen Innendurchgänge darin auf, die durch Innenwärmetauscherseiten definiert sind und durch welche Kühlmittel strömt, um Wärme von dem Stapel zu entfernen.

5

Bei einer H_2 - O_2 /Luft-PEM-Brennstoffzellenumgebung stehen die Außenseiten der bipolaren Platten, die benachbarten Zellen gegenüberliegen, in konstantem Kontakt mit hochkorrosiven sauren Lösungen (pH 3,5 - 4,5), die F^- , SO_4^{--} , SO_3^- , HSO_4^- , CO_3^{--} , HCO_3^- , etc. enthalten. Überdies (1) ist die Kathodenseite in Anwesenheit von Druckluft polarisiert, und (2) ist die Anode unter Druck gesetztem Wasserstoff ausgesetzt, beispielsweise aus Methanol oder Kohlenwasserstoffreformat. Um eine derartige Umgebung aushalten zu können, müssen zumindest die Außenseiten der bipolaren Platten hoch korrosionsbeständig sein. Die Innenwärmetauscherseiten der bipolaren Platten sind andererseits nur im allgemeinen nicht korrosiven Kühlmitteln ausgesetzt, wie beispielsweise Wasser, Frostschutzmittel oder deren Mischungen, etc.

Bipolare Platten bestehen oftmals aus Graphit, das ein geringes Gewicht aufweist und in der PEM-Brennstoffzellenumgebung korrosionsbeständig und elektrisch leitfähig ist. Jedoch ist Graphit ziemlich brüchig, was es schwierig macht, es mechanisch zu bearbeiten, und weist im Vergleich zu Metallen eine relativ niedrige elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Schließlich ist Graphit ziemlich porös, was es praktisch unmöglich macht, sehr dünne, für Gas undurchlässige Platten herzustellen, die für Brennstoffzellenstapel mit niedrigem Innenwiderstand, niedrigem Volumen und niedrigem Gewicht erwünscht sind.

31.05.01

Es ist vorgeschlagen worden, bipolare Platten aus Metall herzustellen. Genauer ist vorgeschlagen worden, bipolare Platten aus Tafeln von korrosionsbeständigem Metall oder aus Tafeln von korrosionsanfälligen Metallen herzustellen, die mit einer korrosionsbeständigen Außenlage versehen
5 (beispielsweise beschichtet oder plattiert) worden sind. Besonders wirksame korrosionsbeständige Metalle umfassen Ti, Cr, rostfreien Stahl, und weitere, die ihre Korrosionsbeständigkeit durch Ausbildung einer dichten passiven Oxidbarrierelage auf der Oberfläche derselben erreichen. Die
10 Barrierelage schützt nicht nur die Außenflächen vor Korrosion, sondern dient auch dazu, eine Lösung von sogar kleinen Mengen von Metall von den inneren Wärmetauscherseiten in das Kühlmittel zu verhindern. Eine derartige Lösung kann bewirken, daß das Kühlmittel übermäßig leitfähig wird, was seinerseits dazu führen kann, daß Streuströme durch das
15 Kühlmittel fließen, die einen Kurzschluß zur Folge haben können, eine galvanische Korrosion bewirken können und das Kühlmittel elektrolysieren können. Unglücklicherweise sind derartige Oxidlagen elektrisch nicht leitend, was den Innenwiderstand der Brennstoffzelle erhöht, wenn sich diese in dem elektrischen Weg durch den Stapel befinden.

20 ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer bipolaren Platte für eine Brennstoffzelle, wobei ein Paar korrosionsbeständiger Metalltafeln miteinander (d.h. direkt aneinander oder über eine Zwischentafel) mit ei-
25 ner im wesentlichen unlöslichen Hartverlötung an einer Vielzahl oxidfreier Stellen hartverlötet wird, die einem im wesentlichen dielektrischen Kühlmittel ausgesetzt werden sollen, das zwischen den Tafeln während des Betriebs der Brennstoffzelle strömt. Der Begriff Tafel aus

31.05.01

5

"korrosionsbeständigem Metall", wie er hier verwendet ist, umfaßt (1) Tafeln, die vollständig aus einem einzelnen Metall (beispielsweise Ti, Cr, rostfreier Stahl, etc.) bestehen, oder (2) Tafeln, die aus einem ersten Substratmetall bestehen, das mit einer korrosionsbeständigen Außenlage beschichtet oder plattiert ist. Mit dem Begriff "im wesentlichen dielektrisches" Kühlmittel ist ein flüssiges Kühlmittel gemeint, dessen spezifischer Bahnwiderstand (bulk resistance) zumindest etwa 200.000 Ohm-cm beträgt. Das Hartlötmetall ist aus Metallen (einschließlich Legierungen) gewählt, die unter der Schmelztemperatur der Metalltafeln schmelzen und eine Hartverlötung bilden, die in dem Kühlmittel im wesentlichen unlöslich ist. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "im wesentlichen unlöslich" so gemeint, daß er einen Grad an zulässiger Löslichkeit umfaßt, der zu niedrig ist, um das Kühlmittel mit ausreichend Metallionen zu kontaminieren und damit den im wesentlichen dielektrischen Charakter des Kühlmittels zu beeinträchtigen (d.h. hat zur Folge, daß der spezifische Bahnwiderstand des Kühlmittels nicht unter etwa 200.000 Ohm-cm abfällt).

Genauer betrifft die vorliegende Erfindung eine mit Flüssigkeit gekühlte bipolare Platte (1) zur Trennung benachbarter Zellen eines PEM-Brennstoffzellenstapels, (2) zur Verteilung von H_2 und Luft/ O_2 an die Zellen, (3) zum Leiten elektrischen Stroms zwischen benachbarten Zellen des Stapels, und (4) zur Kühlung des Stapels. Die Platte umfaßt eine erste korrosionsbeständige Metalltafel mit (1) einer Außenseite, die der Anode gegenüberliegt und eine Vielzahl von Stegen umfaßt, die eine Vielzahl von Nuten definieren, um Wasserstoff an die erste Zelle zu verteilen, und (2) einer ersten Innenwärmetauscherseite innerhalb der Platte zum Kontakt mit einem flüssigen Kühlmittel, das durch die Platte strömt. Die Platte

umfaßt ferner eine zweite korrosionsbeständige Metalltafel mit (1) einer der Kathode gegenüberliegenden Außenseite mit einer Vielzahl von Stegen, die eine Vielzahl von Nuten definieren, um Luft/Sauerstoff an die zweite Zelle zu verteilen, und (2) einer inneren zweiten Wärmetauscherseite innerhalb der Platte für einen Kontakt mit dem Kühlmittel, das durch die Platte strömt. Die Wärmetauscherseiten der ersten und zweiten Tafeln (1) stehen einander gegenüber, um so dazwischen einen Kühlmittelströmungsdurchgang zu definieren, der derart ausgebildet ist, um ein im wesentlichen dielektrisches flüssiges Kühlmittel aufnehmen zu können, und (2) sind elektrisch miteinander an einer Vielzahl von oxidfreien Verbindungsstellen über eine Hartverlötung gekoppelt, die eine Schmelztemperatur aufweist, die kleiner als die Schmelztemperatur der Tafel ist, und aus Metallen gebildet ist, die in dem Kühlmittel im wesentlichen unlöslich sind. Die oxidfreien Verbindungsstellen verringern den elektrischen Widerstand innerhalb des Stapels. Während die ersten und zweiten Tafeln direkt metallurgisch über die Hartverlötung miteinander verbunden werden können, sind sie bevorzugt an einer getrennten dazwischenliegenden Trennmetalltafel metallurgisch (d.h. über die Hartverlötungen) verbunden, die den Kühlmittelströmungsdurchgang teilt. Die dazwischenliegende Trenntafel ist bevorzugt perforiert, um so zuzulassen, daß sich Kühlmittel zwischen den kleineren Kühlmittelströmungswegen bewegen kann. Die Trennmetalltafel kann gewellt sein, um eine Vielzahl von Kühlmittelkanälen in dem Kühlmittelströmungsweg vorzusehen, oder kann eine flache Tafel sein, die mit ersten und zweiten Außentafeln verbunden ist, die jeweils eine Vielzahl von Kühlmittelströmungswegen darin ausgebildet aufweisen, wie beispielsweise durch Wellungen der Außentafeln. Die korrosionsbeständigen Metalltafeln umfassen bevorzugt Titan oder dessen Legierungen, können aber auch andere korrosionsbeständige Metalle, wie bei-

spielsweise die Edelmetalle, rostfreien Stahl, Nickel und Chrom umfassen. Alle gegenseitig in Kontakt stehenden Stellen der Außentafeln (und der Innentrenntafel, wenn diese verwendet ist) sind mit oxidfreien Verbindungsstellen aneinander hartgelötet, um sicherzustellen, dass der Kühlmitteldurchgang gegenüber einem Kühlmittleck vollständig abgedichtet ist, und um zwischen benachbarten Zellen eine elektrische Leitung mit niedrigem Widerstand vorzusehen. Das Hartlötmaterial dient auch als ein leitender Füllstoff zum Füllen von Spalten zwischen den Tafeln, die aus Unregelmäßigkeiten in den Tafeln herrühren.

10

ZEICHNUNGSKURZBESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend nur beispielhaft unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in welchen:

15

Fig. 1 eine schematische isometrische Explosionsansicht eines mit Flüssigkeit gekühlten PEM-Brennstoffzellenstapels ist;

20

Fig. 2 eine isometrische Explosionsansicht einer bipolaren Platte ist, die mit PEM-Brennstoffzellenstapeln ähnlich demjenigen verwendet wird, der in Fig. 1 gezeigt ist;

Fig. 3 eine Schnittansicht in der Richtung 3-3 von Fig. 2 ist;

25 Fig. 4 ein vergrößerter Abschnitt der bipolaren Platte von Fig. 3 ist;

Fig. 5 eine Ansicht ähnlich der von Fig. 4 ist, aber eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 6 eine Ansicht ähnlich der von Fig. 3 ist, aber eine noch weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Fig. 1 zeigt einen bipolaren PEM-Brennstoffzellenstapel mit zwei Zellen und einem Paar von Membranelektrodenanordnungen (MEA's) 4 und 6, die voneinander durch eine elektrisch leitfähige flüssigkeitsgekühlte bipolare Platte 8 getrennt sind. Die MEA's 4 und 6 und die bipolare Platte 8 sind zusammen zwischen Klemmplatten 10 und 12 aus rostfreiem Stahl und Endkontaktelementen 14 und 16 gestapelt. Die Endkontaktelemente 14 und 16 wie auch die bipolare Platte 8 enthalten eine Vielzahl von Nuten und Öffnungen 18, 20, 22 und 24 zur Verteilung von Brennstoff- und Oxidationsmittelgasen (d.h. H_2 & O_2) an die MEA's 4 und 6. Nicht leitfähige Dichtungen 26, 28, 30 und 32 sehen Dichtungen und eine elektrische Isolierung zwischen den verschiedenen Komponenten des Brennstoffzellenstapels vor. Gasdurchlässige Kohlenstoff-/Graphitdiffusionspapiere 34, 36, 38 und 40 sind an die Elektrodenseiten der MEA's 4 und 6 gepreßt. Die Endkontaktelemente 14 und 16 sind an die Kohlenstoff-/Graphitpapiere 34 bzw. 40 gepreßt, während die bipolare Platte 8 an das Kohlenstoff-/Graphitpapier 36 auf der Anodenseite der MEA 4 und an das Kohlenstoff-/Graphitpapier 38 an der Kathodenseite der MEA 6 gepreßt wird. Sauerstoff wird an die Kathodenseite des Brennstoffzellenstapels von einem Speichertank 46 über eine geeignete Versorgungsausstattung 42 geliefert, während Wasserstoff an die Anodenseite der Brennstoffzelle von

einem Speichertank 48 über eine geeignete Versorgungsausstattung 44
 geliefert wird. Alternativ dazu kann Luft an die Kathodenseite von der
 Umgebung und Wasserstoff an die Anode von einem Methanolreformer
 oder dergleichen geliefert werden. Eine Abgasausstattung (nicht gezeigt)
 5 für sowohl die H₂- und O₂-/Luft-Seiten der MEA's sind auch vorgesehen.
 Es ist auch eine zusätzliche Ausstattung 50, 52 und 54 zur Lieferung von
 flüssigem Kühlmittel an die bipolare Platte 8 und die Endplatten 14 und
 16 vorgesehen. Es ist auch eine geeignete Ausstattung zum Austrag von
 Kühlmittel von der Platte 8 und den Endplatten 14 und 16 vorgesehen,
 10 aber nicht gezeigt.

Fig. 2 ist eine isometrische Explosionsansicht einer bipolaren Platte 56 mit
 einer ersten Außenmetalltafel 58, einer zweiten Außenmetalltafel 60 und
 einer Innenabstandhaltermetalltafel 62 zwischen der ersten Metalltafel 58
 15 und der zweiten Metalltafel 60. Die Außenmetalltafeln 58 und 60 sind so
 dünn wie möglich ausgebildet (d.h. beispielsweise mit einer Dicke von et-
 wa 0,002 - 0,02 Inch), und können durch Stanzen, durch Photoätzen (d.h.
 durch eine photolithographische Maskierung) oder einen anderen her-
 kömmlichen Prozeß zur Formung von Tafelmetall (Blech) ausgebildet wer-
 20 den. Die Außentafel 58 ist so ausgebildet, um eine Vielzahl von Stegen 64
 vorzusehen, die dazwischen eine Vielzahl von Nuten 66 definieren, durch
 welche die Reaktandengase der Brennstoffzelle (d.h. H₂ oder O₂) in einem
 gewundenen Weg von einer Seite 68 der bipolaren Platte zu der anderen
 Seite 70 derselben strömen. Wenn die Brennstoffzelle vollständig zusam-
 25 mengebaut ist, werden die Stege 64 an die Kohlenstoff-/Graphitpapiere 36
 oder 38 (siehe Fig. 1) gepreßt, die ihrerseits an die MEA's 4 bzw. 6 gepreßt
 werden. Zur Vereinfachung der Zeichnung zeigt Fig. 2 nur zwei Felder aus
 Stegen und Nuten. In Wirklichkeit bedecken die Stege und Nuten die ge-

samten Außenseiten der Metalltafeln 58 und 60, die mit den Kohlenstoff-/Graphitpapieren 36 und 38 in Eingriff stehen. Das Reaktandengas wird an die Nuten 66 von einem Sammelrohr oder einer Verteilernut 72 geliefert, die entlang einer Seite 68 der Brennstoffzelle liegt, und verläßt die

5 Nuten 66 über eine andere Sammelleitung/Verteilernut 74, die benachbart der gegenüberliegenden Seite 70 der Brennstoffzelle liegt. Wie am besten in Fig. 3 gezeigt ist, umfaßt die Unterseite der Tafel 58 eine Vielzahl von Kanten (Rippen, "Bergrücken") 76, die dazwischen eine Vielzahl von Kanälen 78 definieren, durch welche das Kühlmittel während des Betriebs

10 der Brennstoffzelle strömt. Wie in Fig. 3 gezeigt ist, liegt unter jedem Steg 64 ein Kühlmittelkanal 78, während unter jeder Kante 76 eine Reaktandengasnute 66 liegt.

Die Metalltafel 60 ist ähnlich zur Tafel 58. Das Innere (d.h. die Kühlmittel-

15 seite) der Tafel 60 ist in Fig. 2 gezeigt. Diesbezüglich ist eine Vielzahl von Kanten 80 dargestellt, die dazwischen eine Vielzahl von Kanälen 82 definieren, durch welche das Kühlmittel von einer Seite 69 der bipolaren Platte zu der anderen 71 strömt. Ähnlich zu Platte 58, und wie am besten in Fig. 3 gezeigt ist, besitzt die Außenseite der Tafel 60 eine Vielzahl von

20 Stegen 84 darauf, die eine Vielzahl von Nuten 86 definieren, durch welche die Reaktandengase strömen. Eine Innenabstandhaltertafel 62 aus Metall ist zwischen den Außentafeln 58 und 60 positioniert und umfaßt eine Vielzahl von Öffnungen 88 darin, um eine Kühlmittelströmung zwischen den Kanälen 82 in der Tafel 60 und den Kanälen 78 in der Tafel 58 zuzu-

25 lassen, wodurch laminare Grenzschichten gebrochen werden und eine Turbulenz und daher ein wirksamerer Wärmetausch mit den Innenseiten 90 und 92 der Außentafeln 58 bzw. 60 bewirkt wird.

Fig. 4 ist eine vergrößerte Ansicht eines Abschnitts von Fig. 3 und zeigt die Kanten 76 an der ersten Tafel 58 und die Kanten 80 an der zweiten Tafel 60 mit der Abstandhaltertafel 62 durch Hartverlötungen 85 hartverlötet, wie nachstehend in Verbindung mit dem Verfahren zur Herstellung der bipolaren Platte 56 detaillierter beschrieben ist. In den in den Fig. 2 - 4 gezeigten Ausführungsformen bestehen die Außentafeln 58 und 60 und die Abstandhaltertafel 62 vollständig aus korrosionsbeständigem Metall (beispielsweise Titan), das eine OxidfilmbARRIERELAGE auf der Oberfläche desselben bildet und dadurch das darunterliegende Metall vor Korrosion schützt.

Fig. 5 zeigt eine alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Genauer zeigt Fig. 5 eine erste Metalltafel 89 direkt hartverlötet (d.h. ohne eine Zwischenabstandhaltertafel) mit einer zweiten Metalltafel 87 über eine Vielzahl von Hartverlötungen 90. Die Tafeln 89 und 87 sind selbst Schichtkörper, die ein Substratmetall 91 und 92 mit einer Außenlage (beispielsweise einer Plattierung oder Beschichtung) 94 bzw. 96 darauf umfassen. Das Substratmetall 91, 92 kann ein korrosionsanfälliges Metall wie beispielsweise Aluminium sein, während die Außenbeschichtung / -plattierung 94, 96 ein leitfähiges korrosionsbeständiges Material (beispielsweise Titan, rostfreier Stahl, Chrom, Titannitrid, Kohlenstoff etc.) umfaßt. Bei dieser Ausführungsform sind die plattierten / beschichteten Metalltafeln 89 und 87 durch Stanzen gewellt, um so Stege 98 und 100 vorzusehen, die eine Vielzahl von Nuten 102 und 104 zur Verteilung der Reaktandengase über die Seiten der MEA's definieren. Die Wellung sieht auch eine Vielzahl von Kanten 103 und 105 vor, die ihrerseits eine Vielzahl von Kanälen 106 und 108 definieren, durch welche Kühlmittel strömt.

Fig. 6 ist eine noch weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Fig. 6 zeigt eine erste korrosionsbeständige Außenmetalltafel 110 mit einer Vielzahl von Stegen 112 darauf, die eine Vielzahl von Nuten 114 daran definieren, durch welche ein Reaktandengas über die Seite der damit in Verbindung stehenden MEA verteilt wird. Ähnlicherweise weist eine zweite korrosionsbeständige Metalltafel 116 eine Vielzahl von Stegen 118 auf, die eine Vielzahl von Nuten 120 definieren, um ein Reaktandengas über die damit in Verbindung stehende MEA zu verteilen. Die ersten und zweiten Tafeln 110 und 116 sind voneinander durch eine gewellte perforierte Metalltrenntafel 122 getrennt, die in dem Kühlmittel im wesentlichen unlöslich ist und mit den ersten und zweiten Tafeln 110 und 116 an den verschiedenen Hartverlötungen 124 hartverlötet ist, wie nachstehend detaillierter beschrieben wird.

15

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind verschiedene Tafeln miteinander an einer Vielzahl oxidfreier Stellen über eine im wesentlichen unlösliche Hartverlötung miteinander hartverlötet. Dies bedeutet, daß alle Oxide von den Oberflächen der Tafeln an den Stellen entfernt sind, an denen eine Hartverlötung stattfinden soll, um zwischen den Tafeln und der Hartverlötung eine elektrische Verbindung mit einem Widerstand zu bilden, der so niedrig wie möglich ist. Die Hartverlötung ist ähnlich den Tafeln selbst im wesentlichen unlöslich in dem Kühlmittel, was bedeutet, daß sie sich nicht löst und Metallionen dem Kühlmittel hinzufügt, was zur Folge haben könnte, daß das ansonsten im wesentlichen dielektrische Kühlmittel zunehmend leitfähig wird. Wenn das Kühlmittel leitfähig wird, fließen Streuströme über das Kühlmittel durch den Stapel, und es kann ein Kurzschluß, eine galvanische Korrosion bzw. eine Kühlmittlelektrolyse auf-

25

treten. Hartlötmetalle sind im wesentlichen unlöslich, wenn ihre Löslichkeit in dem Kühlmittel über die Zeit nicht zur Folge hat, daß der spezifische Widerstand des Kühlmittels unter etwa 200.000 Ohm-cm abfällt. Daher werden, wenn Wasser als das Kühlmittel verwendet wird, Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Aluminium, Zinn, Zink und Blei vermieden, während Metalle, wie beispielsweise Chrom, Nickel, Silber, Gold, Platin, Titan, etc. als Bestandteile der Hartverlötung akzeptabel sind. Um die Bedeutsamkeit zu veranschaulichen, daß der spezifische Widerstand des Kühlmittels auf hohem Niveau gehalten wird, zeigt Tabelle I die berechneten Energieverluste und das Ausmaß der Elektrolyse, die in einem Brennstoffzellenstapel auftreten kann, der 236 Zellen aufweist und bei den Leerlauf- und Arbeitsspannungen unter Verwendung von Wässern mit verschiedenen spezifischen Widerständen als Kühlmittel arbeitet. Eine Verringerung des spezifischen Widerstandes des Wassers auf weniger als 200.000 Ohm-cm erhöht die Energieverluste und die Elektrolyse auf nicht annehmbare Niveaus.

Um eine Hartverlötung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zu bewirken, müssen die Tafeln gereinigt werden, um alle Oberflächenoxide von den Stellen zu entfernen, an denen eine Hartverlötung erfolgen soll, und es muß eine Paste oder Tinte des Hartlötmaterials an die Stellen aufgetragen werden. Um sicherzustellen, daß zwischen den Tafeln und der Hartverlötung eine oxidfreie Grenzfläche ausgebildet ist, enthält die Paste vorzugsweise ein Flußmittel, das während des Hartlötvorganges mit restlichem Oxid reagiert, das nach einer Reinigung auf den Oberflächen verblieben sein kann. Das Hartlötmaterial kann auf die Tafeln gebürstet, aufgetupft oder gewalzt werden, aber begrenzt auf die Stellen, an denen eine Hartverlötung erfolgen soll. Vorzugs-

weise wird zunächst eine Maskierung an die Tafeln mit Öffnungen darin an den Stellen angelegt, an denen eine Hartverlötung erfolgen soll. Anschließend wird das Hartlötmaterial durch die Öffnungen in der Maskierung aufgebracht. Es ist nicht erforderlich, den gesamten Bereich der

5 Stelle zu bedecken, da beim Erwärmen das Material zu benachbarten Bereichen fließt und diese benetzt. Nachdem die Paste aufgetragen worden ist, werden die Tafeln zueinander ausgerichtet und miteinander verklemmt. Vorzugsweise sind die Tafeln in einer Umhüllung oder einem Behälter eingeschlossen, um eine Kontamination der zusammengebauten

10 Tafeln zu verhindern, und werden dann in einen Hartlötoven vom Bandtyp eingebracht. Das Klemmen wird vorzugsweise durch einfaches Aufbringen eines Gewichtes auf die zusammengebauten Tafeln bewirkt, wenn sie sich in dem Ofen befinden. Die somit aufgenommenen und geklemmten Tafeln werden in einem Hartlötoven in einer sauerstofffreien, feuchtigkeitsfreien

15 Argonatmosphäre angeordnet und auf eine Hartlöttemperatur erwärmt, die für die Zusammensetzung des bestimmten verwendeten Hartlötmaterials geeignet ist. Der Zusammenbau wird bei dieser Hartlöttemperatur für eine ausreichende Zeitdauer gehalten, damit das Hartlötmaterial schmelzen und benachbarte Tafeln benetzen und in diese diffundieren kann. Ein

20 geeigneter Weg, um die Atmosphäre in dem Ofen zu überprüfen und sicherzustellen, daß diese sauerstofffrei ist, besteht darin, Streifen aus polierten und mit Säure gereinigten Titansteststreifen hindurchlaufen zu lassen. Wenn die Titanstreifen durch den Ofen ohne Verfärbung laufen, kann der Ofen als ausreichend sauerstofffrei zur Ausführung des Hartlötvorganges betrachtet werden. Andere Hartlöttechniken, die in der Technik bekannt sind, können mit der vorliegenden Erfindung auch verwendet werden, vorausgesetzt, daß eine sauerstofffreie Umgebung vorhanden ist. Daher können auch Techniken, wie beispielsweise Hartlöten mit Schweiß-

brenner, Induktionshartlöten, Tauchhartlöten, Widerstandshartlöten, etc. verwendet werden. Ähnlicherweise können auch andere Formen von Hartlötmaterialien, wie beispielsweise Haftfolien, die an die Verbindungsstellen aufgebracht werden, verwendet werden.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Außen- und Trenntafeln Titan von der Güte 2 und das Hartlötmaterial ist eine Legierung mit etwa 25 Gew.-% Chrom, etwa 10 Gew.-% Phosphor und dem Rest Nickel, wobei das Material kommerziell mit der Handelsbezeichnung NICROBRAZE™ 51 erhältlich ist, das von der Wall Colmanoy Corporation vertrieben wird. NICROBRAZE™ 51 ist besonders vorteilhaft, da es auch im wesentlichen frei von Spurenelementen ist, die brüchige intermetallische Verbindungen bilden könnten, die die Verbindungsstelle schwächen und deren Innenwiderstand erhöhen. Die Tafeln besitzen eine Gesamtabmessung (d.h. Länge X Breite) von 11 Inch mal 16 Inch (28 mal 41 cm) und werden mit 60 Pfund (27 kg) Gewicht, das daran angelegt wird, zusammengeklemmt. Vor der Klemmung werden die Tafeln durch (1) Entfettung mit Methyl-Ethyl-Keton und (2) Beizen für 2 bis 5 Minuten in einer Lösung gereinigt, die (a) 40 % Salpetersäure, (B) 20 % - 5 % Fluorwasserstoffsäure (c) 4 Gramm/Gallone (1 g/l) Ammonbifluorid und Wasser umfaßt. Der Zusammenbau wird in einem Ofen vom Bandtyp, der auf eine Temperatur von 1850°F erwärmt wird, in einer sauerstofffreien und feuchtigkeitsfreien Argonatmosphäre angeordnet. Die Tafeln werden bei dieser Temperatur für etwa 15 Minuten gehalten, bevor 25 zugelassen wird, daß sich der Zusammenbau abkühlen kann. Die besten Ergebnisse (d.h. der niedrigste Innenwiderstand) werden dadurch erhalten, daß zugelassen wird, daß sich die Platte in dem Argon auf 1000°C abkühlen kann, und anschließend das Argon durch Stickstoff ersetzt

- wird. Die Platte wird für 35 Minuten in dem Stickstoff vor einer Abkühlung auf Umgebungstemperatur gehalten. Die Nickel-Chrom-Hartlötlegierung diffundiert in das Titan und es tritt eine gewisse Legierungsbildung der Hartverlötungen mit dem Titan an der Grenzfläche zwischen dem Ti und der Hartverlötung auf. Bei der Steuerung der Temperatur und der Zeit in dem Hartlötoven ist Vorsicht geboten, um zu verhindern, daß die Hartverlötung das Titan bis zu dem Punkt löst, an dem ein Loch durch die Tafel gefressen wird. Andere Nickel-Chrom-Phosphor-Hartlötmittel, wie beispielsweise NICROBRAZE™ 50 (d.h. 14 % Chrom, 10 % Phosphor und dem Rest Nickel) sind auch wirksam verwendet worden. Es werden auch andere im wesentlichen unlösbare Hartlötmaterialien, wie beispielsweise Gold, Silber, Platin etc. als zu diesem Zweck wirksam betrachtet.
- Elektrische Widerstandsmessungen wurden für eine Anzahl hartverlöteter Proben durchgeführt. Ein Paar von Titanstücken der Güte 2 mit einer Dicke von 0,02 Inch (0,05 cm), von denen jedes eine Zwischenfläche von 8,3 cm² aufweist, wurden wie oben beschrieben mit drei verschiedenen Hartlötmaterialien hartgelötet, d.h. NICROBRAZE™ 10, NICROBRAZE™ 50 und NICROBRAZE™ 51, und zwar gekühlt in einer Stickstoffatmosphäre. Die Proben wurden unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wie folgt:
1. Angeordnet zwischen einem Paar goldplattierter Kupferplatten mit angelegten Kräften von 1000 Pfund und 2000 Pfund (450 - 900 kg), und
 2. angeordnet zwischen porösen Graphitlagen (0,008 Inch (0,02 cm) dick) und gepreßt zwischen ein Paar goldplattierter Kupfer-

31.05.01

platten mit angelegten Kräften von 1000 Pfund und 2000 Pfund
(450 - 900 kg).

Tabelle II zeigt die Ergebnisse der vorher erwähnten Widerstandsuntersu-
5 chungen und zeigt den Strom, der an jedem Satz von Untersuchungsstük-
ken angelegt wurde, den Spannungsabfall, der gemessen wurde, und den
daraus berechneten Widerstand. Diese Daten zeigen, daß Stücke, die mit
NICROBRAZE™ 51 hartverlötet und in Stickstoff gekühlt wurden, einen
erheblich niedrigeren Widerstand aufwiesen, als Proben, die aus entweder
10 NICROBRAZE™ 50 oder NICROBRAZE™ 10 hergestellt wurden.

TABELLE I

	Anzahl der <u>Zellen</u>	Fluidwider- stand <u>(Ohm-cm)</u>	Zellen- spannung <u>V</u>	Wasserstoff- entwicklung <u>(Liter/h)</u>	Gesamt- energie- verlust <u>Watt</u>
a)	236	200.000	0,60	2,04	236,05
b)	236	1.000.000	0,60	0,41	47,21
c)	236	14.000.000	0,60	0,03	3,37
d)	236	200.000	0,95	3,25	591,74
e)	236	1.000.000	0,95	0,65	118,36
f)	236	14.000.000	0,95	0,05	8,45

TABELLE II

SPANNUNGSABFALL (WIDERSTAND) EINES HARTGELOTETEN STÜCKES

HARTLOT-MATERIAL	ZWISCHEN GOLD-PLATTIERTEM KUPFER	ANGELEGTE KRAFT (lbs)	ANGELEGTER STROM (A)	SPANNUNGS-ABFALL (mV)	WIDERSTAND (mOHM-cm ²)
N10	JA	1000	8.3	11.4	11.4
N10	JA	1000	16.6	23.1	11.6
N10	JA	2000	8.3	2.4	2.4
N10	JA	2000	16.6	4.9	2.5
N10	Y w/GRAPHIT	1000	8.3	20.5	20.5
N10	Y w/GRAPHIT	1000	16.6	41.6	20.8
N10	Y w/GRAPHIT	2000	8.3	7.1	7.1
N10	Y w/GRAPHIT	2000	16.6	14.3	7.2
N50	JA	1000	8.3	16.3	16.3
N50	JA	1000	16.6	32.5	16.3
N50	JA	2000	8.3	6.4	6.4
N50	JA	2000	16.6	13.0	6.5
N50	Y w/GRAPHIT	1000	8.3	20.9	20.9
N50	Y w/GRAPHIT	1000	16.6	42.0	21.0
N50	Y w/GRAPHIT	2000	8.3	9.5	9.5
N50	Y w/GRAPHIT	2000	16.6	19.5	9.8
N51 w/STICKSTOFF	JA	1000	8.3	2.8	2.8
N51 w/STICKSTOFF	JA	1000	16.6	5.6	2.8
N51 w/STICKSTOFF	Ja	2000	8.3	1.3	1.3
N51 w/STICKSTOFF	Ja	2000	16.6	2.6	1.3
N51 w/STICKSTOFF	Y w/GRAPHIT	1000	8.3	3.2	3.2
N51 w/STICKSTOFF	Y w/GRAPHIT	1000	16.6	4.2	2.1
N51 w/STICKSTOFF	Y w/GRAPHIT	2000	8.3	1.0	1.0
N51 w/STICKSTOFF	Y w/GRAPHIT	2000	16.6	2.0	1.0

31.05.01

97 202 344.4

G 4652 - Ks/Sn

ANSPRÜCHE

- 5 1. Flüssigkeitsgekühlte bipolare Platte (8) zur Trennung benachbarter
erster und zweiter Zellen einer PEM-Brennstoffzelle und zum Leiten
von elektrischem Strom zwischen den Zellen, wobei die Platte (8)
umfaßt: (1) eine erste korrosionsbeständige Metalltafel (58), (60),
10 (110), (116), (85), (87) mit einer zu einer Anode weisenden Seite, die
eine Vielzahl erster Stege (64), (84), (98), (100), (112), (118) umfaßt,
die eine Vielzahl erster Nuten (66), (86), (102), (104), (114), (120) de-
finiert, um Wasserstoff an die Brennstoffzelle zu verteilen, und einer
ersten Wärmetauscherseite; (2) eine zweite korrosionsbeständige
15 Metalltafel (60), (58), (110), (116), (85), (87) mit einer zu einer Ka-
thode weisenden Seite, die eine Vielzahl zweiter Stege (84), (64), (98),
(100), (112), (118) umfaßt, die eine Vielzahl zweiter Nuten (86), (66),
(102), (104), (114), (120) definiert, um Sauerstoff an die zweite Zelle
zu verteilen, und einer zweiten Wärmetauscherseite; und (3) daß die
20 ersten und zweiten Wärmetauscherseiten (a) so zueinander weisen,
daß dazwischen ein Kühlmittelströmungsdurchgang definiert wird,
der zur Aufnahme eines im wesentlichen dielektrischen flüssigen
Kühlmittels ausgebildet ist, und (b) an einer Vielzahl oxidfreier Stel-
len über eine Hartlötstelle (90), (85), (124) miteinander elektrisch
25 gekoppelt sind, die eine Schmelztemperatur aufweist, die kleiner als
die Schmelztemperatur der Tafeln ist, wobei die Hartlötstelle (90),
(85), (124) aus Metallen gewählt ist, die in dem Kühlmittel so unlös-
lich sind, daß das Kühlmittel nicht mit Metallionen kontaminiert
wird, die den dielektrischen Charakter des Kühlmittels verringern.

31.05.01

2

2. Platte nach Anspruch 1, wobei die ersten und zweiten Tafeln (85), (87) durch die Hartlötstelle (90) direkt miteinander metallurgisch verbunden sind.

5

3. Platte nach Anspruch 1, wobei die ersten und zweiten Metalltafeln (58), (60), (110), (116) voneinander durch eine Trennmetalltafel (62), (122) getrennt sind, die durch die Hartlötstelle (85), (124) metallurgisch mit den ersten und zweiten Tafeln verbunden ist.

10

4. Platte nach Anspruch 3, wobei die Trenntafel (62), (122) den Kühlmittelströmungsdurchgang in eine Vielzahl von Strömungskanälen (78), (82) unterteilt.

15

5. Platte nach Anspruch 4, wobei die Trenntafel (62), (122) perforiert ist, um zu ermöglichen, daß das Kühlmittel zwischen Strömungskanälen (78), (82) auf gegenüberliegenden Seiten der Trenntafel (62), (122) hin- und herlaufen kann.

20

6. Flüssigkeitsgekühlte bipolare Platte (8) zur Trennung benachbarter erster und zweiter Zellen einer PEM-Brennstoffzelle und zum Leiten von elektrischem Strom zwischen den Zellen, wobei die Platte (8) umfaßt: (1) eine erste korrosionsbeständige Metalltafel (58), (60), (110), (116), (85), (87) mit einer zu Wasserstoff weisenden Seite, die eine Vielzahl erster Stege (64), (84), (98), (100), (112), (118) umfaßt, die eine Vielzahl erster Nuten (66), (86), (102), (104), (114), (120) definiert, um Wasserstoff an die erste Zelle zu verteilen, und einer ersten Wärmetauscherseite, die eine Vielzahl von Kanten (80), (76),

25

- (103), (105) umfaßt, die eine Vielzahl erster Kanäle (78), (82), (106), (108) definiert, damit ein im wesentlichen dielektrisches flüssiges Kühlmittel über die erste Wärmetauscherseite strömen kann; (2) eine zweite korrosionsbeständige Metalltafel (58), (60), (110), (116), (85), (87) mit einer zu Sauerstoff weisenden Seite, die eine Vielzahl zweiter Stege (64), (84), (98), (100), (118) umfaßt, die eine Vielzahl zweiter Nuten (66), (86), (102), (104), (114), (120) definiert, um Sauerstoff an die zweite Zelle zu verteilen, und einer zweiten Wärmetauscherseite, die eine Vielzahl zweiter Kanten (80), (76), (103), (105) umfaßt, die eine Vielzahl zweiter Kanäle (78), (82), (106), (108) definiert, damit das Kühlmittel über die zweite Wärmetauscherseite strömen kann; und (3) daß die ersten und zweiten Wärmetauscherseiten zueinander weisen und elektrisch miteinander an einer Vielzahl von oxidfreien Stellen an den Kanten über eine Hartlötstelle (90), (85), (124) gekoppelt sind, die eine Schmelztemperatur aufweist, die kleiner als die Schmelztemperatur der Tafeln ist, wobei die Hartlötstelle (90), (85), (124) aus Metallen gewählt ist, die in dem Kühlmittel so unlöslich sind, daß das Kühlmittel nicht mit Metallionen kontaminiert wird, die den dielektrischen Charakter des Kühlmittels vermindern.
- 20
7. Platte nach Anspruch 6, wobei die Kanten (80), (76), (103), (105) der ersten und zweiten Tafeln durch die Hartlötstelle (85) direkt miteinander metallurgisch verbunden sind.
- 25
8. Platte (8) nach Anspruch (6), wobei die ersten und zweiten Metalltafeln (58), (60), (110), (116), (85), (87) durch eine Trennmetalltafel (62), (122) voneinander getrennt sind, die durch die Hartlötstelle

31.05.01

4

(90), (85), (124) mit den ersten und zweiten Tafeln (58), (60), (110), (116), (85), (87) metallurgisch verbunden ist.

- 5 9. Platte (8) nach Anspruch 1, wobei die Hartlötstelle (90), (85), (124) eine Nickellegierung umfaßt.
10. Platte (8) nach Anspruch 9, wobei die Hartlötstelle (90), (85), (124) eine Nickel-Chrom-Legierung umfaßt.
- 10 11. Platte (8) nach Anspruch 10, wobei die ersten und zweiten Tafeln (58), (60), (110), (116), (85), (87) Titan umfassen.
- 15 12. Platte (8) nach Anspruch 8, wobei die ersten und zweiten Tafeln (58), (60), (110), (116), (85), (87) und die Trenntafeln (62), (122) Titan umfassen.

31.05.01

97 202 344.4

Fig.1.

